


На правах рукописи



КОВАЛЕВ  
Василий Леонидович

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МИКРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Специальность 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Москва 2012

Работа выполнена на кафедре защиты металлов и технологии поверхности Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
РАКОЧ Александр Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
ЛАХОТКИН Юрий Викторович  
(Институт физической химии и  
электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН)  
г. Москва

кандидат химических наук,  
КУТЫРЕВ Алексей Евгеньевич  
(ООО «Газпром инвест Восток»)  
г. Москва

Ведущее предприятие: Открытое акционерное общество  
“Химический завод «ПЛАНТА»”  
г. Нижний Тагил

Защита диссертации состоится « 15 » марта 2012 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д.212.132.03 Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» по адресу: 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4, ауд. Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Автореферат разослан «      » февраля 2012 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
проф., д.ф.-м.н.



Муковский Я.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Ускорение научно-технического прогресса и развитие современной промышленности требуют разработки высокопроизводительных и энергосберегающих способов получения защитных покрытий на поверхности изделий из лёгких конструкционных материалов, в том числе из деформируемых и литейных алюминиевых сплавов. Изделия и конструкции из этих сплавов применяют во многих отраслях промышленности, в частности в авиа- и судостроении, транспортном машиностроении.

В настоящее время, как в России, так и за рубежом наиболее перспективным способом нанесения защитных покрытий на изделия и конструкции из алюминиевых сплавов считается микродуговое оксидирование (МДО). Процесс МДО, несомненно, имеет большое преимущество перед применяемыми в промышленности анодными способами и другими методами получения защитных покрытий на металлической поверхности, благодаря высокой температуре, достигаемой в микроразрядах, и нагреву внутреннего слоя покрытия.

Вместе с тем до настоящего времени не установлены механизмы образования:

- 1) высокотемпературных модификаций оксида алюминия в композиционном микродуговом покрытии, формируемом на алюминиевом сплаве и состоящем первоначально из низкотемпературных модификаций оксида алюминия;
- 2) аморфных оксидов в различных слоях покрытия.

Кроме того, не установлена степень влияния: 1) энергии, выделяющейся в каналах микроразрядов, на скорость образования высокотемпературных модификаций оксида алюминия в микродуговом покрытии на алюминиевом сплаве; 2) формы тока, пропускаемого между электродами, на структуру и фазовый состав покрытия.

Знание ответов на поставленные выше «вопросы» позволит управлять процессом МДО алюминиевых сплавов, получать декоративные покрытия с заданными механическими и физико-химическими свойствами и снизить энергоёмкость этого процесса.

**Цель работы.** Разработка механизмов образования различных модификаций оксида алюминия и аморфных оксидов в микродуговых покрытиях, формируемых на алюминиевых сплавах в щёлочно-силикатных электролитах, содержащих и не содержащих добавки химических соединений, при различных энергиях, выделяющихся в микроразрядах.

Для достижения поставленной цели анализировали и исследовали:

1) имеющиеся в научной литературе представления о механизмах образования композиционных микродуговых покрытий на алюминиевых сплавах в различных щёлочно-силикатных электролитах;

2) влияние плотности переменного ( $I_A/I_K = 1$ ) тока на микротвёрдость, количество высокотемпературных модификаций оксида алюминия в микродуговом покрытии, формируемом на сплаве Д16;

3) влияние асимметричности ( $I_A/I_K \neq 1$ ) переменного тока на кинетику роста толщины, микротвёрдость, количество высокотемпературных модификаций в микродуговом покрытии, формируемом на сплаве Д16;

4) зависимость микротвёрдости рабочего слоя микродугового покрытия, формируемого на деформируемых алюминиевых сплавах, от температуры подложки;

5) влияние различных химических соединений, вводимых в щёлочно-фосфатно-силикатный электролит, и их концентрации на кинетику роста толщины, цвет, свойства, фазовый состав микродуговых покрытий, формируемых на алюминиевом сплаве АК12 в анодно-катодном и анодном режимах проведения процесса МДО.

Кроме того, проводили коррозионные испытания образцов из алюминиевых сплавов с микродуговыми покрытиями.

**Научная новизна.** 1. Установлено, что основной причиной образования различных модификаций оксида алюминия, в частности высокотемпературных  $\alpha$ - и  $\delta$ - $Al_2O_3$ , во внутреннем слое микродугового покрытия является его неравномерный нагрев. Значение же температуры в микроразрядах незначительно влияет на кинетику образования высокотемпературных модификаций оксида алюминия, если она превышает температуру плавления оксида алюминия. Основной вклад в нагрев внутреннего слоя покрытия во время МДО алюминиевого сплава вносит джоулево тепловыделение. Увеличение температуры внешнего слоя сплава и внутреннего слоя покрытия приводит к меньшим скоростям охлаждения расплавленного и твердофазного оксида алюминия в локальных объёмах покрытия, в которых и вблизи которых реализовались микродуговые разряды. Это обеспечивает существование достаточных временных интервалов поддержания температуры этих участков покрытия выше температур интенсивных фазовых превращений, что и приводит к образованию различных высокотемпературных модификаций оксида алюминия. Кроме того, при затвердевании расплавленного оксида алюминия более низкие скорости его охлаждения способствуют непосредственному (без промежуточных фаз) формированию его высокотемпературных модификаций.

2. Показано, что при микродуговом оксидировании алюминиевого сплава в щёлочно-силикатном водном растворе причинами экстремального характера зависимости

микротвёрдости внутреннего слоя формируемого покрытия от его толщины являются:

1) первоначальное возрастание количества высокотемпературных модификаций оксида алюминия в покрытии вследствие увеличения температуры его внутреннего слоя;  
2) уменьшение их количества вследствие вхождения в состав покрытия диоксида кремния и частичного его высокотемпературного взаимодействия с ними. Интенсивность вхождения  $\text{SiO}_2$  в покрытие тем выше, чем больше энергии выделяется в каждом микроразряде, количество которых уменьшается с ростом толщины покрытия.

3. Установлено, что при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов в щёлочно-силикатных водных растворах катодная составляющая переменного тока увеличивает количество сквозных пор в покрытии, в которых реализуются эффективные микроразряды. При постоянном значении задаваемой плотности переменного тока повышение доли его катодной составляющей приводит к увеличению суммарной энергии, выделяющейся в микроразрядах, но к уменьшению энергии, выделяющейся в каждом из них. Такое распределение энергии увеличивает скорость роста покрытий и их предельную толщину.

4. Установлено, что оксиды, входящие в состав покрытия по плазмотермохимическому и/или электрофоретическому механизму, находятся в нём в аморфном состоянии.

**Практическая значимость работы.** 1. Установлены оптимальные режимы получения на поверхности сплава Д16 твёрдых, антикоррозионных, декоративных (без локальных точечнообразных дефектов) микродуговых покрытий:

а) толщиной до 100 мкм – процесс рационально проводить при пропускании между электродами переменного тока плотностью 10-30 А/дм<sup>2</sup> с отношением  $I_A/I_K = 1$ , учитывая при этом и простоту, и низкую стоимость изготовления емкостных источников тока;

б) толщиной более 100 мкм (до 340 мкм) – процесс необходимо проводить при пропускании между электродами асимметричного переменного тока ( $0,8 \leq I_A/I_K < 1$ ).

2. Разработан принципиально новый подход для получения относительно тонких (не более 40 мкм) твёрдых, износостойких микродуговых покрытий на поверхности алюминиевого сплава. В его основе лежит дополнительный нагрев внутреннего слоя покрытия и слоя сплава, прилегающего к нему, при проведении процесса МДО.

3. Разработаны технологические режимы получения multifunctional микродуговых покрытий на поверхности сплава АК12 с заданным цветом (бурый, насыщенно-чёрный, светло-коричневый, тёмно-синий), однородным по всей их толщине.

Результаты данной работы были использованы при выполнении: 1) научно-исследовательских работ в рамках: 1.1) государственных контрактов:

1.1а) № 02.740.11.161 «Разработка высокопрочных сверхпластичных авиационных материалов на основе алюминия со структурой композитов, упрочненных микро- и наночастицами» (2009-2011 гг.); 1.1б) № 02.518.11.7132 «Исследование структуры и свойств наноструктурных микродуговых покрытий, полученных на лёгких конструкционных сплавах при помощи установки локализации процесса микродугового оксидирования и плазменно-электролитического контакта (УЛиПЭК)» (2009-2010 гг.); 1.1в) № №7295р/10132 «Разработка новой технологии получения оксидно-керамических покрытий с многократно повышенными функциональными свойствами на изделиях из алюминиевых сплавов методом микродугового оксидирования» (2009-2010 гг.); 1.1г) № 16.740.11.0085 «Разработка авиационных материалов нового поколения на основе литейных алюминиевых сплавов и оксидно-керамических покрытий» (2011-2012 гг.); 1.2) первого этапа единого госзадания № 311.211 «Разработка теоретических основ «самоорганизации» образования нанопористых упорядоченных плёнок и локализованных высокоэнергетических потоков при анодировании алюминия и сплавов на его основе» (2012-2014 гг.); 2) научно-исследовательских и опытно конструкторских работ в рамках договора с ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» «Исследование влияния состава электролитов и электрического режима на процесс получения износостойких, антикоррозионных и декоративных наноструктурных покрытий на поверхности алюминиевых и магниевых сплавов методом микродугового оксидирования» (2010 г.).

**Основные положения, выносимые на защиту.** 1. Если температура в микроразрядах превышает температуру плавления оксида алюминия, то дальнейшее её увеличение практически не влияет на интенсивность образования различных высокотемпературных модификаций оксида алюминия в микродуговых покрытиях, образующихся на алюминиевых сплавах в основном по механизму окисления металлического дна сквозных пор. Интенсивность образования этих фаз возрастает с увеличением температуры нагрева внутреннего слоя покрытия и внешнего слоя сплава, приводящих к уменьшению скорости охлаждения расплавленного и твердофазного оксида алюминия в локальных объёмах покрытия, в которых реализовались микродуговые разряды, и на участках покрытия, прилегающих к ним.

2. Наличие в микродуговом покрытии толщиной более 40 мкм, формируемом на алюминиевом сплаве в основном за счёт окисления металлического дна сквозных пор, соизмеримого количества низко- и высокотемпературных модификаций оксида алюминия обусловлено неравномерностью нагрева различных его участков.

3. При микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов катодная составляющая переменного тока необходима для увеличения pH электролита в сквозных

порах покрытия и, как следствие, растворения в них осадков из малорастворимых соединений алюминия и кремния. Последнее приводит к увеличению количества эффективных микроразрядов, а следовательно, к увеличению суммарной энергии, выделяющейся в них, но к уменьшению энергии, выделяющейся в каждом из них. В конечном счёте, увеличивается предельная толщина защитного покрытия и скорость его роста. Катодная составляющая переменного тока также приводит к вхождению по механизму электрофореза в состав микродугового покрытия нерастворимых в электролите оксидов, придающих ему равномерный по толщине, насыщенный цвет.

4. Основными причинами экстремального характера зависимости количества высокотемпературных модификаций оксида алюминия в микродуговом покрытии, микротвёрдости его внутреннего слоя от толщины покрытия и их уменьшение с увеличением задаваемой плотности тока являются: 1) первоначальное возрастание количества высокотемпературных модификаций оксида алюминия в покрытии вследствие увеличения температуры его внутреннего слоя; 2) уменьшение их количества вследствие вхождения в состав покрытия диоксида кремния и частичного его высокотемпературного взаимодействия с ними при проведении процесса МДО алюминиевого сплава в щёлочно-силикатном водном растворе.

**Апробация работы.** Материалы диссертации обсуждали на следующих конференциях:

1. Международная научно-практическая конференция «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития '2011», г. Одесса, 4-15 октября 2011 г.

2. Международная конференция памяти Г.В. Акимова «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», г. Москва, 18-20 мая 2011 г.

3. Международная научно-практическая конференция «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития '2010», г. Одесса, 4-15 октября 2010 г.

4. Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech 2008», г. Москва, 3-5 декабря 2008 г.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включённых в перечень ВАК, 3 тезиса докладов, 1 патент, 5 ноу-хау.

**Объём и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 3 частей, 9 глав, выводов, списка использованных источников из 151 наименования, изложена на

138 страницах, содержит 10 таблиц и 42 рисунка.

**Личный вклад автора** состоит в постановке задач исследования и проведении экспериментов, анализе эмпирических результатов, а также в сделанных им после неоднократного обсуждения с руководителем научных и практических выводах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **1-ой и 2-ой главах** рассмотрены современные представления о механизмах протекания процесса МДО алюминиевых сплавов в щёлочно-силикатных электролитах, формирования структуры, морфологии и фазового состава микродуговых покрытий. Рост микродуговых покрытий в разбавленных электролитах происходит в основном вследствие экзотермического окисления металлического дна сквозных пор после реализации в них эффективных микрозарядов, а в концентрированных электролитах (при большом содержании технического жидкого стекла (ТЖС)) – в основном за счёт осаждения на поверхность обрабатываемого материала и на дно открытых пор  $\text{SiO}_2$  после плазмо- и термохимических преобразований полианионов, содержащих кремний и кислород. Проанализированы и способы получения декоративных цветных микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов.

Критический анализ литературных данных показал, что отсутствовали ответы на целый ряд вопросов:

1. Как влияет энергия, выделяющаяся в каналах микрозарядов на скорость образования высокотемпературных модификаций оксида алюминия в микродуговом покрытии на алюминиевом сплаве?

2. Почему нагрев внутреннего слоя микродугового покрытия до температур ниже температур интенсивных фазовых превращений приводит к значительному увеличению скорости образования в нём высокотемпературных модификаций оксида алюминия?

3. Каков механизм влияния катодной составляющей тока на увеличение скорости роста толщины микродугового покрытия и его предельной толщины?

4. Каков механизм вхождения в покрытие оксидов металлов после введения в базовый электролит, в котором получают многофункциональные микродуговые покрытия на алюминиевых сплавах, различных соединений – солей и оксидов, как растворимых, так и нерастворимых в щелочном водном растворе?

Из выше изложенного и были определены цель и задачи исследования.

В **главах 3, 4** представлена методика исследования. В работе методом микродугового оксидирования наносили покрытия на образцы, изготовленные из широко



применяемых в промышленности алюминиевых сплавов: деформируемых Д16 и АД31 и литейного АК12. Для получения покрытий использовали лабораторные установки: 1) на базе емкостного источника тока номинальной мощностью 9 кВт, позволяющего проводить процесс с пропуском между электродами симметричного ( $I_A/I_K = 1$ ) переменного или выпрямленного тока; 2) на основе инверторного источника тока, оснащённого автоматизированной системой управления и позволяющего формировать микродуговые покрытия с пропуском между электродами переменного симметричного ( $I_A/I_K = 1$ ) или асимметричного ( $I_A/I_K \neq 1$ ) тока различных форм. Эксперименты проводили при различных плотностях переменного тока, от 10 до 60 А/дм<sup>2</sup>, стабилизированных по его средневыпрямленному значению.

Для проведения основных исследований микродуговые покрытия на поверхности деформируемых алюминиевых сплавов получали в двух электролитах: 1) водный раствор, содержащий 3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС; 2) водный раствор, содержащий 3 г/л NaOH, 2 г/л Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, 7 г/л ТЖС. 2 г/л Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub> были введены в щелочно-силикатный электролит для повышения ресурса его работоспособности. Большинство экспериментов проводили, используя электролит – водный раствор, содержащий 3 г/л NaOH, 2 г/л Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, 7 г/л ТЖС, – называемый в дальнейшем базовым электролитом.

Для получения на поверхности сплава АК12 декоративных многофункциональных покрытий различной цветовой гаммы базовый электролит модифицировали путём введения в его состав химических соединений: KMnO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuI, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Все химические соединения, использованные для приготовления электролитов, были марки ХЧ; техническое жидкое стекло (Na<sub>2</sub>O·2,9SiO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) соответствовало ГОСТ 13078-81.

Для установления влияния температуры подложки на микротвёрдость рабочего слоя и фазовый состав покрытий (горячий способ микродугового оксидирования), формируемых на алюминиевых сплавах АД31, Д16, использовали образцы в форме трубок; термостат UTU-4 (HORIZONT), оснащённый ртутным термометром и ротационным насосом, позволяющим перекачивать рабочую жидкость через внешний замкнутый контур; лабораторную емкостную установку МДО и систему соединительных медных трубок. В качестве рабочей жидкости использовали полусинтетическое масло марки SAE 10W-40 API SG/CD. Эксперименты проводили при различных температурах рабочей жидкости – от 16 ± 1 до 150 ± 7 °С. Проведённый теплофизический расчёт показал, что температура внешней поверхности образца-трубки, находящегося в охлаждаемом электролите, меньше температуры рабочей жидкости максимум на 3 °С.

Для определения толщины формируемых микродуговых покрытий использовали толщиномер ISOSCOPE<sup>®</sup> FMP10 (HELMUT FISHER), работающий по методу вихревых токов. Кроме того, из контрольных образцов изготавливали поперечные шлифы и измеряли толщину покрытия при помощи оптической части микротвердомера 402 MVD (WILSON Instruments).

Съёмку рентгеновских спектров проводили на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (TOKYO BOEKI) с использованием монохроматизированного  $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Проводили как симметричную съёмку, так и асимметричную съёмку скользящим пучком с углом  $\alpha = 3^\circ$ . При этом для определения качественного и количественного состава покрытий осуществляли анализ не менее трёх образцов, полученных при одинаковых заданных параметрах проведения процесса МДО. В дальнейшем, в данной работе, все значения количества различных фаз в покрытии, указанные на рисунках, являются средними и рассчитаны по совокупности экспериментальных данных, полученных в результате не менее чем трёхкратного воспроизведения каждого эксперимента.

Измерение микротвёрдости формируемых покрытий проводили на поперечных шлифах образцов с покрытиями при помощи микротвердомера 402 MVD (WILSON Instruments) согласно ГОСТ 9450-76 при статической нагрузке 0,490 Н, времени нагружения 15 с и увеличении  $\times 600$ . На каждом образце осуществляли не менее 30 измерений микротвёрдости, после чего регистрировали её среднее значение и стандартное отклонение от него, используя электронно-вычислительный модуль микротвердомера.

Антикоррозионную защитную способность формируемых покрытий оценивали по времени пребывания образцов с микродуговыми покрытиями в водном 3 %-ном растворе NaCl до появления первых очагов коррозии (питтингов) или помутнения раствора. В ряде случаев pH используемого водного 3 %-ного раствора NaCl уменьшали до 4, добавляя необходимое количество HCl с одновременным измерением pH раствора прибором pH 211 (HANNA Instruments).

В главах 5-9 представлены результаты опытов и их обсуждение. Из данных количественного рентгенофазового анализа (рис. 1а) следует, что при проведении процесса микродугового оксидирования сплава Д16 в базовом электролите количество высокотемпературных модификаций оксида алюминия в формируемом покрытии толщиной приблизительно 120 мкм незначительно зависит от задаваемой плотности тока в интервале её значений от 15 до 30 А/дм<sup>2</sup> и заметно уменьшается при дальнейшем её увеличении. Аналогичную же зависимость от задаваемой плотности тока имеет и

микротвёрдость внутреннего слоя микродуговых покрытий, формируемых на сплаве Д16 в базовом электролите (рис. 1б).

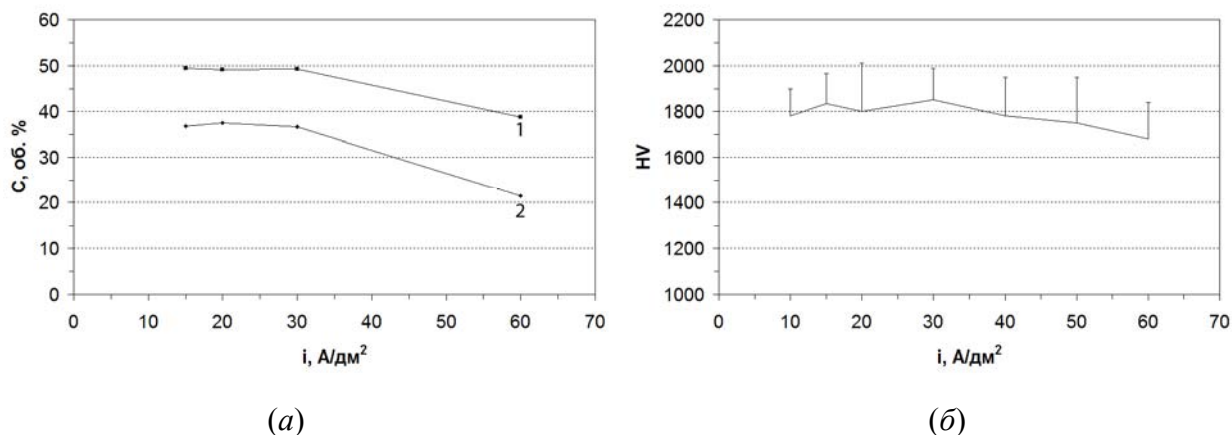
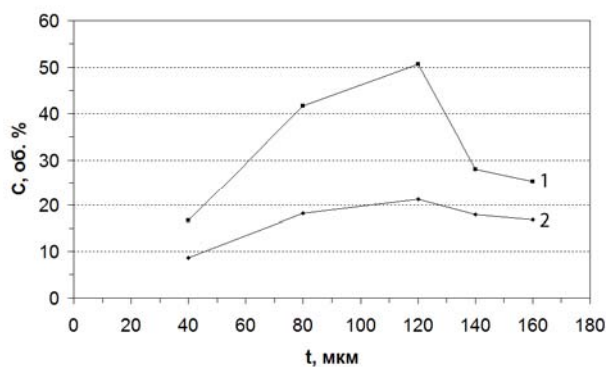


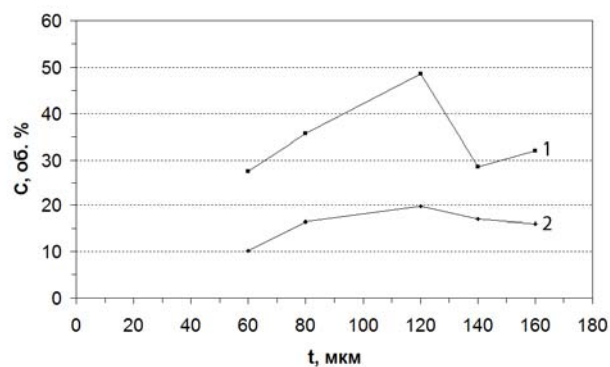
Рисунок 1 – Влияние задаваемой плотности тока на количество высокотемпературных модификаций ( $I - \alpha + \delta$ ;  $2 - \alpha$ ) оксида алюминия (а) в микродуговых покрытиях толщиной 120 мкм, формируемых на сплаве Д16 в базовом электролите, и на микротвёрдость их внутреннего слоя (б)

При микродуговом оксидировании образцов из сплава Д16 в водных щёлочно-силикатных растворах, как содержащих, так и не содержащих 2 г/л  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , при плотности тока 15 А/дм<sup>2</sup> с увеличением толщины формируемого покрытия количество высокотемпературных модификаций оксида алюминия в них заметно возрастает до толщины покрытия 120 мкм, а затем уменьшается (рис. 2). При этом количество высокотемпературных модификаций оксида алюминия в покрытии никогда не превышало 60 об. %. Аналогичный же, экстремальный, характер зависимости от толщины формируемого микродугового покрытия имеет и микротвёрдость его внутреннего слоя (рис. 3).

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 2, 3, следует, что чем больше количество высокотемпературных модификаций оксида алюминия ( $\alpha$ - и  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в микродуговом покрытии, тем больше микротвёрдость его внутреннего слоя. Следует отметить, что большинство исследователей процесса МДО алюминиевых сплавов высокие значения микротвёрдости композиционного микродугового покрытия связывают с большим содержанием в нём только высокотемпературной  $\alpha$ -модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

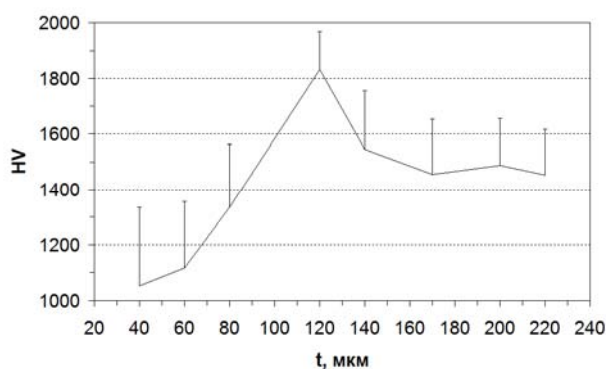


(a)

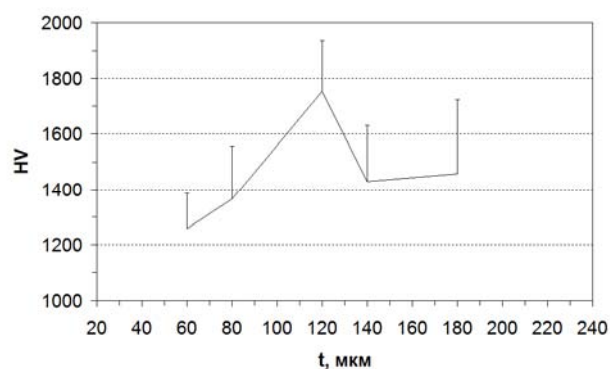


(б)

Рисунок 2 – Влияние толщины микродуговых покрытий, получаемых в водных растворах, содержащих 3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, с добавкой (a) и без (б) 2 г/л  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , при пропускании переменного ( $I_A/I_K = 1$ ) тока плотностью 15 А/дм<sup>2</sup>, на количество в них высокотемпературных модификаций оксида алюминия: 1 –  $\alpha + \delta$ ; 2 –  $\alpha$



(a)



(б)

Рисунок 3 – Влияние толщины микродуговых покрытий, получаемых в водных растворах, содержащих 3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, с добавкой (a) и без (б) 2 г/л  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , при пропускании переменного ( $I_A/I_K = 1$ ) тока плотностью 15 А/дм<sup>2</sup>, на микротвёрдость их внутреннего слоя

Экспериментально установлено, что интенсивное образование высокотемпературных модификаций оксида алюминия в рабочем слое микродугового покрытия происходит после того, как его толщина начинает превышать 40 мкм. Как считают большинство исследователей, при прогреве локальных объёмов покрытия микродуговыми разрядами, температура в которых лежит в интервале 2500-20000 °С, аморфное покрытие переходит сначала в  $\eta$ - (или  $\gamma$ -),  $\delta$ -, а затем и в  $\alpha$ -модификацию оксида алюминия, т.е. оксид алюминия через серию промежуточных фаз должен превратиться в устойчивую кристаллическую форму  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд).

Температуры, при которых интенсивно протекают полиморфные превращения оксида алюминия (фазовые переходы I-го рода), представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Полиморфные превращения оксида алюминия и минимальные температуры их интенсивного протекания

Фазовый переход	Температура, °C
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	850
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	1050
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1200

Вместе с тем существует и иная точка зрения на интенсификацию процесса образования высокотемпературных модификаций оксида алюминия в микродуговом покрытии с ростом его толщины.

McPherson установил, что критическое значение эффективной энергии образования центров кристаллизации для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $Q_\alpha$ ) выше, чем для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $Q_\gamma$ ). В соответствии с классическим уравнением, описывающим скорость образования центров кристаллизации в стационарном режиме:

$$I = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $A$  – постоянная величина,

скорость образования центров кристаллизации ( $I$ ) в капельках расплавленного оксида для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  больше, чем для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при больших скоростях охлаждения. Следовательно, при затвердевании капелек расплавленного оксида алюминия более высокие скорости охлаждения способствуют формированию в большей степени фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Возможно, что оба механизма образования высокотемпературной модификации оксида алюминия в микродуговом покрытии имеют место, но, что следует подчеркнуть, внутренний слой относительно толстого покрытия, согласно их модельным представлениям, должен состоять только из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , когда покрытие растёт по механизму окисления металлического дна сквозных пор.

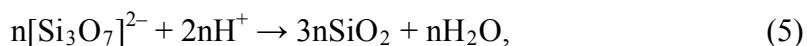
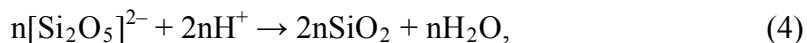
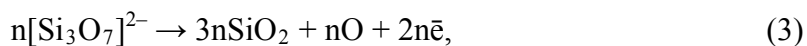
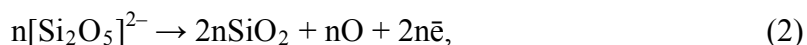
Вместе с тем формируемый внутренний слой и относительно толстого микродугового покрытия является композиционным, состоящим из различных модификаций оксида алюминия, т.е. рост внутреннего слоя происходит за счёт

образования  $\eta$ - (или  $\gamma$ -),  $\delta$ - и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Образование в микродуговом покрытии на алюминиевом сплаве различных модификаций оксида алюминия обусловлено неравномерным нагревом различных его участков, а следовательно, различной скоростью охлаждения расплавленного и твердофазного оксида алюминия, заполняющего сквозную пору после реализации в ней микродугового разряда. Неравномерность нагрева объёмов покрытия, происходящего в основном за счёт джоулева тепловыделения, обусловлена: 1) состоянием поверхности (наличие примесей, границ зёрен и т.д.) и фазовым составом дна сквозных пор; 2) различной поверхностной плотностью сквозных пор и степенью их заполнения малорастворимыми соединениями алюминия и кремния; 3) низкими коэффициентами тепло- и температуропроводности композиционного покрытия. Микроразряды, несмотря на высокую температуру в них, вследствие низких коэффициентов тепло- и температуропроводности покрытия, формируемого на основе оксида алюминия и имеющего объёмную пористость, а также малого времени существования микроразряда (не более 3,5 мс), не приводят, по сравнению с постоянно выделяющимся джоулевым теплом, к значимому нагреву покрытия.

Чем больше нагрев части покрытия, расположенной вблизи микроразряда, тем больше вероятность образования высокотемпературной модификации оксида алюминия. По этой причине вследствие существования градиента температуры в формирующемся микродуговом покрытии – её увеличения в направлении металлической основы – количество высокотемпературных модификаций оксида алюминия, образующихся вследствие протекания полиморфных превращений, во внешнем слое покрытия меньше, чем во внутреннем, и возрастает в последнем с ростом толщины покрытия.

Вместе с тем при микродуговом оксидировании алюминиевого сплава в электролитах, содержащих ТЖС, с увеличением толщины формируемого покрытия возрастает количество диоксида кремния, входящего в его состав по плазмотермохимическому механизму: над вынесенной на поверхность покрытия плазмой и в зоне её термического влияния после плазмо- и термохимического преобразования полианионов, содержащих кремний и кислород, протекают, например, реакции:



диоксид кремния осаждается на поверхность покрытия и на дно его открытых пор. Происходит частичное взаимодействие диоксида кремния с высокотемпературными модификациями оксида алюминия. Это и является причинами: 1) экстремального характера зависимостей количества высокотемпературных модификаций оксида алюминия в микродуговом покрытии и микротвёрдости его внутреннего слоя от толщины покрытия (рис. 2, 3); 2) их уменьшения с увеличением задаваемой плотности тока более  $30 \text{ А/дм}^2$  (рис. 1).

Корректное понимание механизмов образования высокотемпературных модификаций оксида алюминия в микродуговом покрытии, формируемом на алюминиевом сплаве, позволило высказать рабочую гипотезу, согласно которой асимметричность переменного тока ( $I_A/I_K > 1$ ) и дополнительный нагрев подложки (алюминиевого сплава) должны увеличивать интенсивность образования высокотемпературных модификаций оксида алюминия в покрытии и, следовательно, микротвёрдость его внутреннего слоя.

Действительно, при дополнительном нагреве образцов (трубок) из алюминиевых сплавов (Д16, АД31) микротвёрдость внутреннего слоя микродуговых покрытий, формируемых на их поверхности, возрастает с увеличением температуры подложки (рис. 4). Данный горячий способ микродугового оксидирования позволяет получать относительно тонкие (40 мкм), с более твёрдым внутренним слоем микродуговые покрытия на алюминиевых сплавах. Например, средняя микротвёрдость внутреннего слоя микродугового покрытия толщиной приблизительно 40 мкм, формируемого на сплаве АД31, увеличивается более чем на 300 HV при повышении температуры подложки приблизительно до  $130^\circ\text{C}$ .

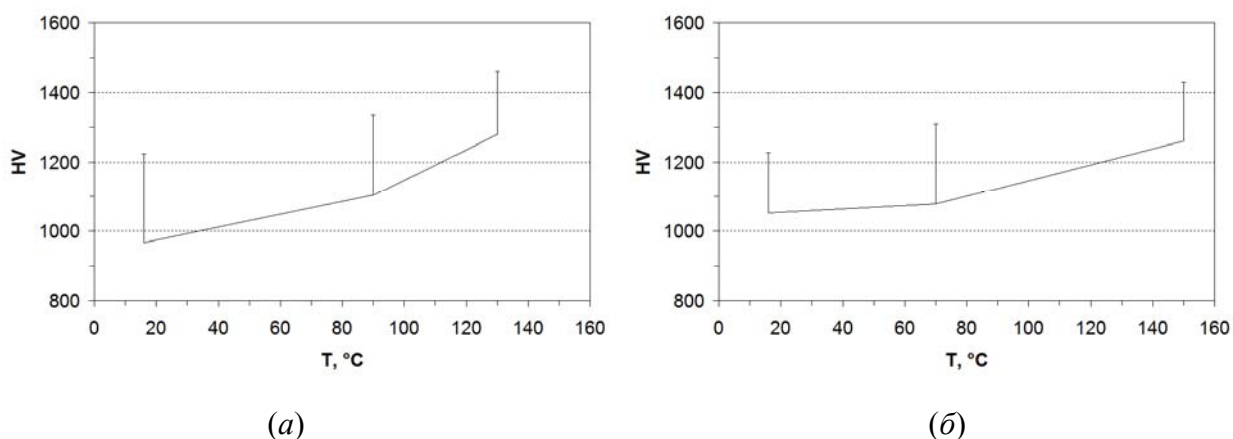


Рисунок 4 – Влияние температуры подложки на микротвёрдость внутреннего слоя микродугового покрытия толщиной 40 мкм, формируемого в базовом электролите при плотности тока  $15 \text{ А/дм}^2$  на сплавах: АД31 (а) и Д16 (б)

Возможно, что при получении относительно тонких (не более 40 мкм) твёрдых, износостойких покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов процесс МДО следует проводить при пропускании между электродами высокочастотного тока. В основе этого предположения лежит уменьшение толщины поверхностного слоя сплава, в который происходит рассеивание тепла от микрозарядов, и предпочтительный его нагрев с увеличением частоты тока.

Рабочую гипотезу подтвердили и следующие экспериментальные результаты. При проведении процесса МДО сплава Д16 с увеличением отношения  $I_A/I_K$  от 1 до 2 при постоянной задаваемой плотности тока происходит возрастание скорости образования высокотемпературных модификаций оксида алюминия в покрытии (рис. 5а) с одновременным увеличением микротвёрдости его внутреннего слоя (рис. 5б). Это, несомненно, связано с большим нагревом покрытия, так как уменьшается катодная составляющая тока с одновременным возрастанием его анодной составляющей. С повышением доли анодной составляющей тока возрастает нагрев покрытия за счёт увеличения выделяемого джоулева тепла и частично – вследствие увеличения суммарной энергии, выделяющейся микрозарядах. С уменьшением катодной составляющей переменного тока также увеличивается нагрев внутреннего слоя покрытия, т.к. уменьшается эффективность работы «катодной мешалки»: падает интенсивность выделения водорода, который перемешивает горячий электролит, находящегося в сквозных порах покрытия, с охлаждаемым водным раствором, находящимся в объёме рабочей ванны.

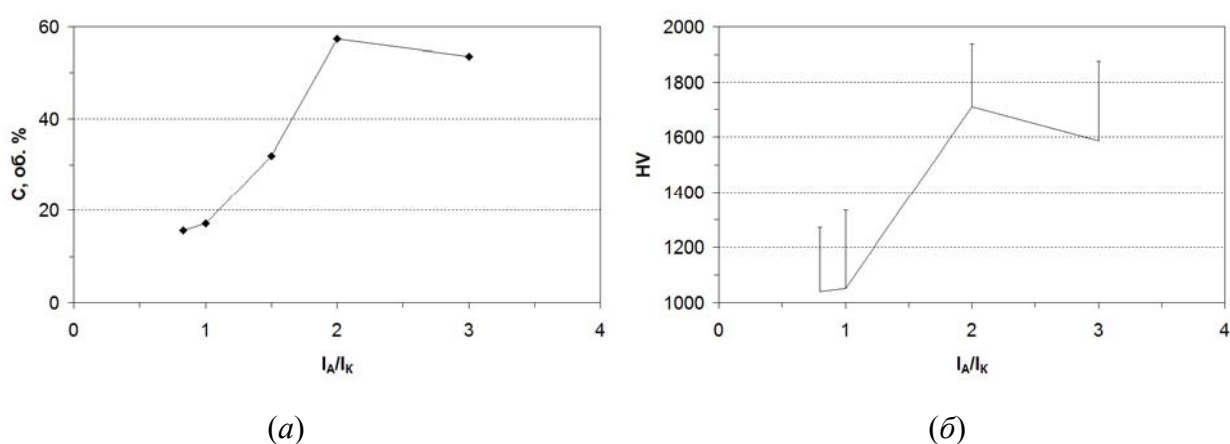


Рисунок 5 – Влияние асимметричности переменного тока (отношения  $I_A/I_K$ ) на суммарное количество высокотемпературных ( $\alpha$  и  $\delta$ ) модификаций оксида алюминия (а) в микродуговом покрытии толщиной 40 мкм, формируемом на сплаве Д16 в базовом электролите при плотности тока 15 А/дм<sup>2</sup>, и на микротвёрдость его внутреннего слоя (б)



Вместе с тем с увеличением отношения  $I_A/I_K$  при постоянной величине задаваемой плотности тока значительно возрастает пористость покрытия (рис. 6) и уменьшается его предельная толщина (рис. 7) – толщина, при которой МДО алюминиевого сплава переходит в дуговой режим.

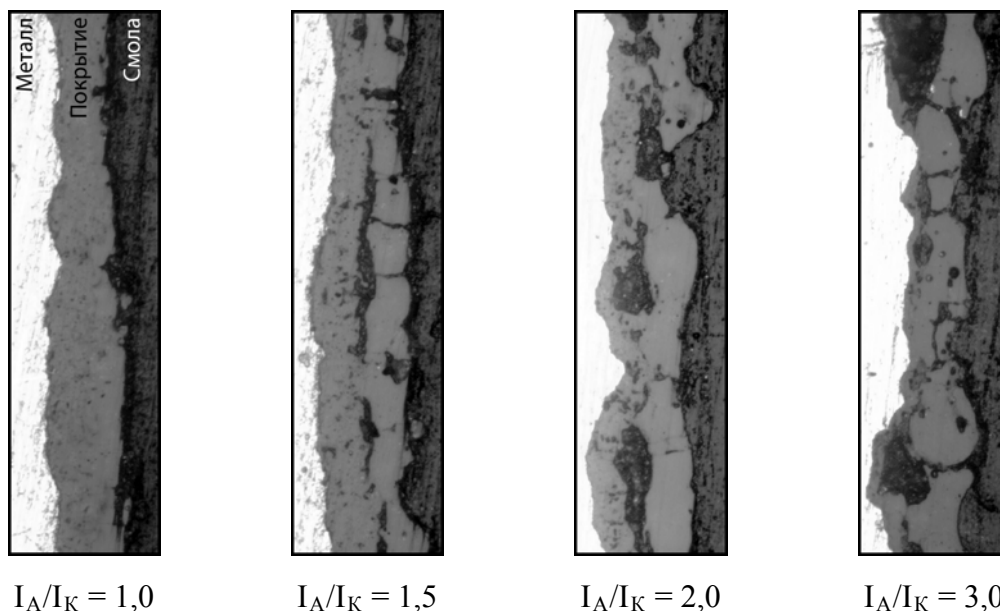


Рисунок 6 – Влияние асимметричности переменного тока (отношения  $I_A/I_K$ ) на морфологию микродуговых покрытий, формируемых в базовом электролите на поверхности сплава Д16 при плотности тока  $15 \text{ А/дм}^2$

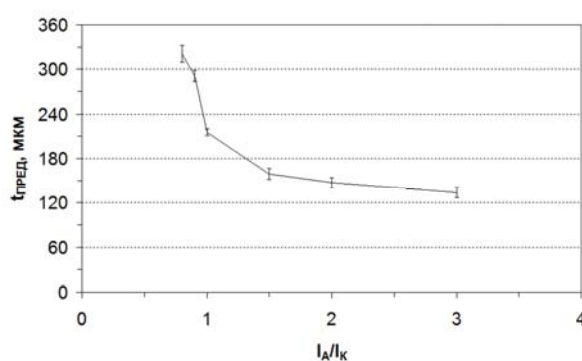


Рисунок 7 – Влияние асимметричности переменного тока (отношения  $I_A/I_K$ ) на предельную толщину микродуговых покрытий, формируемых в базовом электролите на поверхности сплава Д16 при плотности тока  $15 \text{ А/дм}^2$

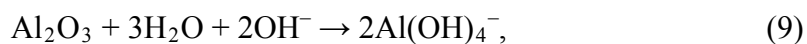
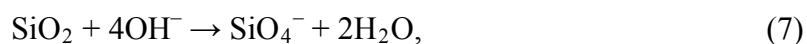
До появления локальных кратерообразных нарушений микродугового покрытия, формируемого на алюминиевом сплаве, в дуговом режиме уже на стадии микродуговых разрядов на поверхности внешнего слоя покрытия могут появляться плохо различимые невооружённым глазом точечнообразные дефекты, которые уменьшают антикоррозионную способность покрытия. Например, при микродуговом оксидировании сплава Д16 в базовом электролите при достижении толщины покрытия 100 мкм появляются белые локальные дефекты на его поверхности. Данные дефекты наиболее

отчётливо различимы или на чёрной поверхности внутреннего многофункционального слоя, или после проведения коррозионных испытаний в 3 %-ном водном растворе NaCl при  $pH = 4$ . Было высказано предположение, что в процессе формирования покрытия уже на стадии микродуговых разрядов происходит зажигание минидуг – разрядов с повышенной энергией по сравнению с таковой, которая не приводит к локальным нарушениям покрытия.

Уменьшение энергии, выделяющейся в каждом микроразряде, было достигнуто за счёт уменьшения отношения  $I_A/I_K$  до 0,8 при сохранении значения задаваемой плотности тока  $15 \text{ А/дм}^2$ . При катодной поляризации рабочего электрода увеличение  $pH$  электролита в сквозных порах покрытия, происходящее вследствие протекания реакции:



приводит к растворению в них рыхлых образований из малорастворимых соединений алюминия и кремния по реакциям:



т.е. увеличивается количество сквозных пор, в которых реализуются эффективные микроразряды.

С возрастанием количества эффективных микроразрядов увеличивается и суммарная энергия, выделяемая в них, но уменьшается энергия, выделяемая в каждом микроразряде. При  $0,8 \leq I_A/I_K < 1$  были получены антикоррозионные декоративные микродуговые покрытия толщиной до 340 мкм на поверхности сплава Д16 без белых точечнообразных дефектов в них.

Таким образом, при получении в базовом электролите на алюминиевом сплаве антикоррозионных, твёрдых, декоративных:

1) относительно тонких (менее 100 мкм) покрытий процесс МДО следует проводить при пропускании между электродами переменного тока с отношением  $I_A/I_K = 1$ ;

2) толстых (более 100 мкм) покрытий МДО следует проводить при пропускании между электродами асимметричного переменного тока ( $0,8 \leq I_A/I_K < 1$ ).

Известно, что цвет покрытий, формируемых на поверхности алюминиевых сплавов

при проведении процесса МДО в щёлочно-фосфатно-силикатных электролитах ( $C_{\text{ТЖС}} < 20$  г/л), зависит от основных легирующих элементов. Для получения декоративных микродуговых покрытий с заданным цветом в базовые электролиты вводят специальные соединения. Для успешного выбора таких соединений необходимо знание:

- 1) механизмов вхождения в состав покрытия оксидов, которые будут определять его цвет;
- 2) производительности процесса получения покрытий и их свойств.

При добавлении в базовый электролит как нерастворимых в нём соединений ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuI}$ ), так и растворимых ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) происходит изменение цвета формируемого микродугового покрытия (табл. 2; рис. 8) и увеличение скорости его роста (рис. 9). Последнее связано с тем, что рост микродуговых покрытий может происходить не только за счёт окисления металлического дна сквозных пор, в которых реализовались микроаряды, но и по механизмам: 1) плазмо- и термохимического преобразования соединений, введённых в электролит, с последующим осаждением образующихся оксидов на поверхность покрытия и дно открытых пор (плазмо-термохимический механизм); 2) электрофореза.

Таблица 2 – Окрашивающие компоненты и их оптимальные концентрации в базовом электролите, позволяющие формировать на сплаве АК12 при плотности переменного ( $I_A/I_K = 1$ ) тока  $15 \text{ А/дм}^2$  микродуговые покрытия различных цветов

№ п/п	Окрашивающий компонент	Концентрация, г/л	Толщина покрытия, мкм	Цвет покрытия
1	$\text{KMnO}_4$	1	$88,7 \pm 4,7$	Бурый
2	$\text{V}_2\text{O}_5$	4	$91,2 \pm 4,3$	Насыщенный чёрный
3	$\text{CuI}$	1,5	$89,7 \pm 3,9$	Светло-коричневый
4	$\text{Co}_2\text{O}_3$	6	$90,3 \pm 4,4$	Тёмно-синий
5	–	–	$91,1 \pm 3,7$	Серый

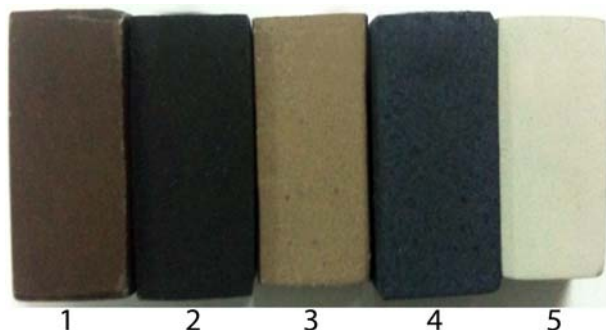


Рисунок 8 – Внешний вид образцов из сплава АК12 с микродуговыми покрытиями, формируемыми на его поверхности в базовом электролите, содержащем различные окрашивающие компоненты: 1-5 – см. табл. 2

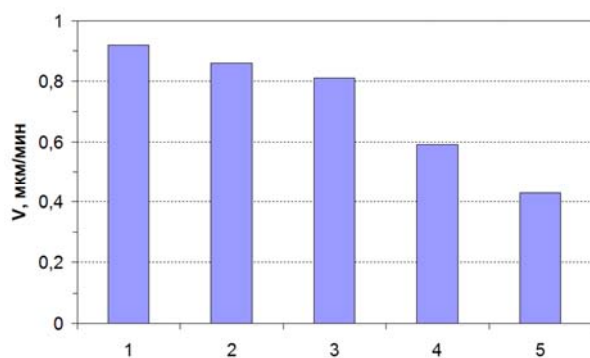
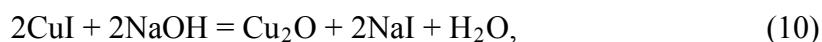


Рисунок 9 – Скорость роста микродуговых покрытий, формируемых на поверхности сплава АК12 в базовом электролите, содержащем различные окрашивающие компоненты: 1-5 – см. табл. 2

При проведении процесса микродугового оксидирования силумина с пропуском между электродами переменного тока (анодно-катодный режим) в базовом электролите с добавлением в него  $\text{CuI}$  (1,5 г/л – установленная оптимальная концентрация) происходит первоначальное образование оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  по реакции:



который, осаждаясь по электрофоретическому механизму на поверхность покрытия или дно сквозных пор при катодной поляризации рабочего электрода, входит в состав формируемого покрытия. Покрытие приобретает светло-коричневый цвет, сквозной по всей толщине. При проведении процесса МДО в анодном режиме (между электродами пропускали выпрямленный ток) основной цветовой фон покрытия остаётся таким же, как в базовом электролите, и имеются лишь вкрапления коричневого цвета.

При высоких температурах и пониженных давлениях окислителей (в зоне микродугового разряда концентрация окислителей намного ниже концентрации атомов, испаряющихся с металлического дна сквозных пор) вероятность образования высшего оксида меди ( $\text{CuO}$ ) стремится к нулю. Образуется низший оксид меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ , который и придаёт покрытию светло-коричневый цвет (рис. 8).

Микротвёрдость внутреннего слоя данного покрытия является самой высокой (780-930 HV) по сравнению с микротвёрдостью внутреннего слоя покрытий, получаемых в других, в том числе и базовом (520-720 HV), электролитах (рис. 10) при прочих одинаковых условиях.

Следует отметить, что медь является катализатором образования высокотемпературных модификаций оксида алюминия. В связи с этим композиционный внутренний слой покрытия содержит большую концентрацию высокотемпературной  $\alpha$ -модификации оксида алюминия, что, и обуславливает высокую его микротвёрдость.

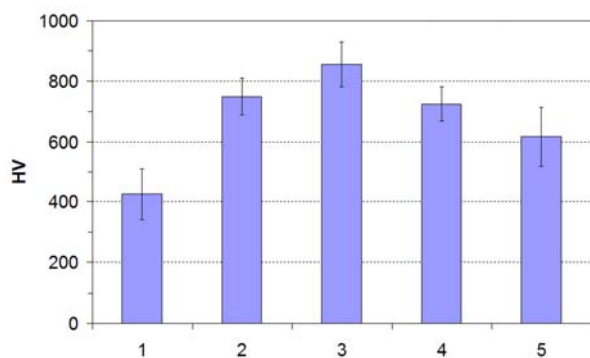
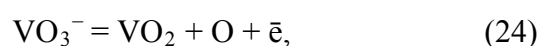
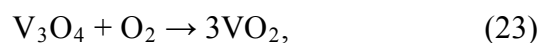
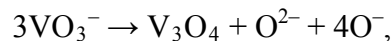
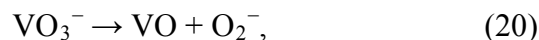
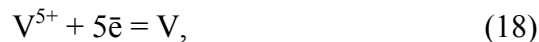
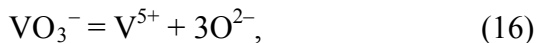
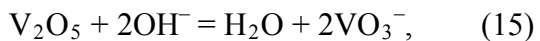
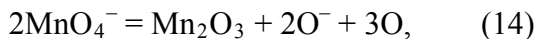
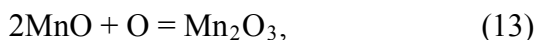
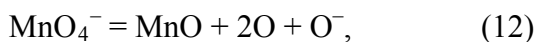
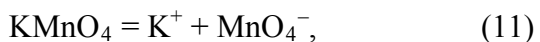


Рисунок 10 – Микротвёрдость внутреннего слоя микродуговых покрытий, формируемых на поверхности сплава АК12 в базовом электролите, содержащем различные окрашивающие компоненты: 1-5 – см. табл. 2

При микродуговом оксидировании сплава АК12 в базовом электролите с добавлением в его состав для окрашивания формирующегося покрытия  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5$ ;  $\text{Co}_2\text{O}_3$  основной механизм вхождения оксидов –  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ;  $\text{VO}_2$ ;  $\text{Co}_2\text{O}_3$  соответственно – плазмо-термохимический. В частности, процесс образования оксида  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  или  $\text{VO}_2$  после введения в состав электролита  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$  протекает, например, по реакциям:



При получении на сплаве АК12 цветных микродуговых покрытий (рис. 8) анодно-катодный режим проведения процесса МДО способствует более насыщенному окрашиванию покрытия, чем анодный режим. Последнее указывает на то, что оксиды, окрашивающие формирующееся микродуговое покрытие, входят в его состав и по механизму электрофореза при катодной поляризации рабочего электрода. При этом, как показал рентгенофазовый анализ, оксиды, окрашивающие покрытие, находятся в нём в аморфном состоянии.

Химические соединения ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), вводимые в базовый электролит для получения на сплаве АК12 микродуговых покрытий заданной цветовой гаммы, приводят не только к возрастанию скорости роста покрытий (рис. 9), но также и к

увеличению микротвёрдости их внутреннего слоя, за исключением  $\text{KMnO}_4$  (рис. 10).

Антикоррозионная способность микродуговых декоративных покрытий толщиной приблизительно 90 мкм является высокой: после выдержки в течение трёх недель в 3 %-ном водном растворе  $\text{NaCl}$  образцов из сплава АК12 с такими покрытиями отсутствовали видимые очаги коррозии на их поверхности, а электролит оставался прозрачным.

Эксперименты по изучению возможности изменения цвета микродуговых покрытий за счёт осаждения на дно сквозных пор меди по механизму электролиза показали, что вводимые в базовый электролит в различных концентрациях соли  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  не позволяют реализовать процесс МДО сплава АК12.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что микротвёрдость внутреннего слоя микродугового покрытия пропорциональна количеству высокотемпературных модификаций оксида алюминия в нём.
2. Интенсивность образования высокотемпературных модификаций оксида алюминия в покрытиях возрастает с увеличением температуры его внутреннего слоя.
3. Выявлено, что основной причиной образования в соизмеримом количестве низко- и высокотемпературных модификаций оксида алюминия во внутреннем слое микродугового покрытия толщиной более 40 мкм является неравномерный нагрев его различных участков.
4. Показано, что основными причинами экстремальных зависимостей количества высокотемпературных модификаций оксида алюминия в формируемом микродуговом покрытии и микротвёрдости его рабочего слоя от толщины покрытия являются: 1) увеличение температуры внутреннего слоя покрытия; 2) интенсивное вхождение диоксида кремния в состав покрытия при его толщине более 120 мкм с последующим взаимодействием с высокотемпературными модификациями оксида алюминия.
5. Установлено, что при пропускании между электродами переменного тока возрастание предельной толщины формируемого микродугового покрытия с уменьшением отношения  $I_A/I_K$  до 0,8 связано с понижением энергии, выделяющейся в каждом единичном микрозаряде, а увеличение скорости образования покрытия – со значительным ростом поверхностной плотности микрозарядов.
6. Показано, что при введении в состав базового электролита как растворимых, так и нерастворимых солей и оксидов вхождение в состав формируемого покрытия оксида

окрашивающего элемента происходит не только по плазмо-термохимическому механизму, но также и по механизму электрофореза.

7. Разработаны технологические режимы получения на:

- 1) литейном сплаве АК12 многофункциональных микродуговых покрытий заданного цвета (бурый, насыщенно-чёрный, тёмно-синий, светло-коричневый);
- 2) деформируемых сплавах АД31, Д16 относительно тонких (не более 40 мкм) твёрдых покрытий – горячий способ микродугового оксидирования;
- 3) сплаве Д16 антикоррозионных, твёрдых износостойких, декоративных (глянцево-чёрных) толстых (более 100 мкм) микродуговых покрытий: процесс МДО необходимо проводить в водном щелочном растворе, содержащем до 20 г/л ТЖС, пропуская между электродами асимметричный переменный ток ( $0,8 \leq I_A/I_K < 1$ ).

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Ракоч А.Г., Бардин И.В., Ковалев В.Л., Аванесян Т.Г. Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов. Часть 1. Основные представления о микродуговом оксидировании легких конструкционных сплавов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 2. С. 58-62.

2. Ракоч А.Г., Бардин И.В., Ковалев В.Л., Аванесян Т.Г., Сефрян А.Г. Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов. Часть 2. Влияние формы тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности легких конструкционных сплавов в щелочных ( $pH \leq 12,5$ ) электролитах // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 3. С. 59-62.

3. Ракоч А.Г., Бардин И.В., Ковалев В.Л. О протекании процесса анодирования алюминиевых сплавов от пассивации до микродугового оксидирования // Тез. докл. международной конференции памяти Г.В. Акимова «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии». – М.: Наука, 2011. С. 114.

4. Ракоч А.Г., Ковалев В.Л. Получение декоративных защитных покрытий на поверхности силуминов при воздействии высокоэнергетических перемещающихся микропотоков // Сбор. науч. трудов по материалам международной научно-практической конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития». Том 28. – Одесса: Черноморье, 2011. С. 52-56.

5. Способ получения микродуговых покрытий на изделиях из алюминиевых

сплавов / Ракоч А.Г., Ковалев В.Л., Аванесян Т.Г. Свид. о рег. ноу-хау № 24-023-2011 ОИС от 03.08.2011.

6. Патент RU 2421536 С1 МПК: C22C21/12, C25D11/06. Литейный сплав на основе алюминия и способ получения защитного покрытия на его поверхности / Бокштейн Б.С., Родин А.О., Ракоч А.Г., Бардин И.В., Долгополов Н.А., Симанов А.В., Гладкова А.А., Ковалев В.Л. № 2009137837/02. Заявл. 13.10.2009. Опубл. 20.06.2011. Бюл. № 17.

7. Ковалев В.Л., Ракоч А.Г., Гладкова А.А. Влияние формы тока на формирование износостойких микродуговых покрытий на поверхности сплава Д16 в щелочном ( $\text{pH} = 12 \div 12,5$ ) электролите // Сбор. науч. трудов по материалам международной научно-практической конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития». Том 16. – Одесса: Черноморье, 2010. С. 66-67.

8. Способ получения защитных микродуговых покрытий на изделиях из деформируемых алюминиевых сплавов / Солонин А.Н., Ракоч А.Г., Михайловская А.В., Бардин И.В., Ковалев В.Л. Свид. о рег. ноу-хау № 20-023-2010 ОИС от 15.09.2010.

9. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин И.В., Ковалев В.Л., Сеферян А.Г., Щедрина И.И. К вопросу о влиянии комбинированных режимов на предельную толщину микродуговых покрытий // Коррозия: Материалы, Защита. 2009. № 11. С. 32-36

10. Способ получения защитных микродуговых покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов / Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин И.В., Баутин В.А., Гладкова А.А., Ковалев В.Л. Свид. о рег. ноу-хау № 26-023-2009 ОИС от 27.10.2009.

11. Способ получения антикоррозионных микродуговых покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов / Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А., Ковалев В.Л., Сеферян А.Г., Щедрина И.И. Свид. о рег. ноу-хау № 25-023-2009 ОИС от 27.10.2009.

12. Состав электролита и способ получения защитных микродуговых покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов / Дуб А.В., Ракоч А.Г., Ковалев В.Л., Бардин И.В. Свид. о рег. ноу-хау № 7-023-2009 от 07.04.2009.

13. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин И.В., Жаринов П.М., Щедрина И.И., Ковалев В.Л. Влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов // Коррозия материалы, защита. 2008. № 11. С. 30-34.

14. Ракоч А.Г., Магурова Ю.В., Бардин И.В., Эльхаг Г.М., Жаринов П.М., Ковалев В.Л. Экзотермическое окисление дна каналов микроразрядов при микродуговом окислении алюминиевых сплавов // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 12. С. 36-40.